

## Inversion de l'effet de Joule-Thomson dans les gaz à faible facteur acentrique

K. Fnena, Kh. Mejbri, A. Bellagi \*

*U. R. Thermique et Thermodynamique des Procédés Industriels, ENIM,  
Av. Ibn Jazzar, 5060 Monastir, Tunisie*

(Reçu le 8 Avril 2002, accepté le 31 Octobre 2002)

**RESUME** : Les données d'inversion des gaz à faible facteur acentrique ( $N_2$ ,  $O_2$ , Air,  $CH_4$ , Ne, Ar) sont corrélées par la relation simple  $P_r = 32.771 - 60.859e^{-T_r} - 6.535T_r$  en terme de pression et température réduites  $P_r$  et  $T_r$ . La courbe d'inversion différentielle correspondante est caractérisée par un sommet de coordonnées ( $T_r = 2.23$ ,  $P_r = 11.66$ ) et une température réduite maximale à pression nulle de 4.95. Le lissage des données est effectuée en utilisant la méthode d'optimisation statistique développée par Wagner.

**Mots clés** : Effet de Joule-Thomson, courbe d'inversion, principe des états corespondants, optimisation statistique.

**ABSTRACT** : Inversion data for the low acentric factor gases ( $N_2$ ,  $O_2$ , Air,  $CH_4$ , Ne, Ar) are correlated with a simple model  $P_r = 32.771 - 60.859e^{-T_r} - 6.535T_r$  in terms of the reduced temperature and pressure  $T_r$  and  $P_r$ . The so obtained differential inversion curve has a peak located at ( $T_r = 2.23$ ,  $P_r = 11.66$ ) and its maximum reduced inversion temperature at zero pressure is 4.95. The fitting technique used is based on the structural optimization method developed by Wagner.

**Key words** : Joule-Thomson effect, inversion curve, corresponding state correlation, structural optimization.

### 1 INTRODUCTION

La variation de la température,  $T$ , d'un fluide provoquée par la variation de sa pression,  $P$ , dans une transformation adiabatique est appelée effet de Joule-Thomson (J-T), quantifié par le coefficient de Joule-Thomson,  $\mu_{JT}$

$$\mu_{JT} \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (1)$$

Ce phénomène est largement utilisé dans les machines frigorifiques où il est à l'origine de l'abaissement de température du fluide frigorigène suite à une détente isenthalpique. Dans ces installations, le coefficient  $\mu_{JT}$  est nécessairement positif. L'expérience montre toutefois qu'il n'en est pas toujours ainsi et qu'une telle détente peut s'accompagner d'une élévation de température du fluide, correspondant à  $\mu_{JT} < 0$ . La frontière délimitant les deux domaines de la surface thermodynamique où un refroidissement ou un échauffement du fluide résulte du processus de  $J-T$  est appelée *courbe d'inversion* de l'effet de  $J-T$  ou plus brièvement *courbe d'inversion*. Il s'agit du lieu géométrique des points de cette surface pour lesquels le coefficient  $\mu_{JT}$  s'annule

$$\mu_{JT} = 0. \quad (2)$$

\* correspondant ; e-mail : A.Bellagi@enim.mu.tn



Pour un corps pur, la variance à l'inversion est de *un*. Si l'on choisit de décrire l'état du fluide à l'aide des variables d'état  $(P, \bar{V}, T)$  on a à l'inversion simultanément deux relations entre ces trois grandeurs, l'équation d'état  $f(P, \bar{V}, T) = 0$ , d'un côté, et la condition (2), de l'autre. Ces trois variables sont donc corrélées deux à deux à l'inversion :

$$P = P(T), \quad \bar{V} = \bar{V}(T), \text{ etc.} \quad (3)$$

Le plus souvent la courbe d'inversion est représentée dans le repère  $(T, P)$  (v. fig.1).

Malgré l'intérêt pratique de la courbe d'inversion pour les procédés frigorifiques et cryogéniques (liquéfaction des gaz) les données expérimentales d'inversion publiées sont relativement rares. Les raisons en sont que, mis à part les problèmes techniques associés à une expérimentation qui doit couvrir des domaines d'investigation très larges comprenant généralement de très hautes pressions (de l'ordre de 12 fois la pression critique,  $P_c$ ) et températures (jusqu'à  $5T_c$ ), les mesures directes de  $\mu_{JT}$  sont délicates et peuvent être entachées d'erreurs relativement importantes particulièrement au voisinage de l'inversion où, le coefficient de  $J-T$  tendant vers zéro, les températures en amont et en aval de l'organe de détente deviennent très proches. Des mesures très précises de ces dernières sont alors nécessaires pour obtenir des valeurs de  $\mu_{JT}$  de précision acceptable. Aussi, très souvent les courbes d'inversion sont-elles déduites *indirectement* des mesures volumétriques  $P - V - T$  à l'aide de la condition (2) que l'on peut transformer en :

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p - \bar{V} \right] = \frac{RT^2}{C_p P} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (4)$$

où  $Z$  désigne la compressibilité du fluide ( $Z = P\bar{V}/RT$ ), et de laquelle on tire la relation équivalente mais d'utilisation plus aisée :

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \bar{V} \left( \frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_T = 0. \quad (5)$$

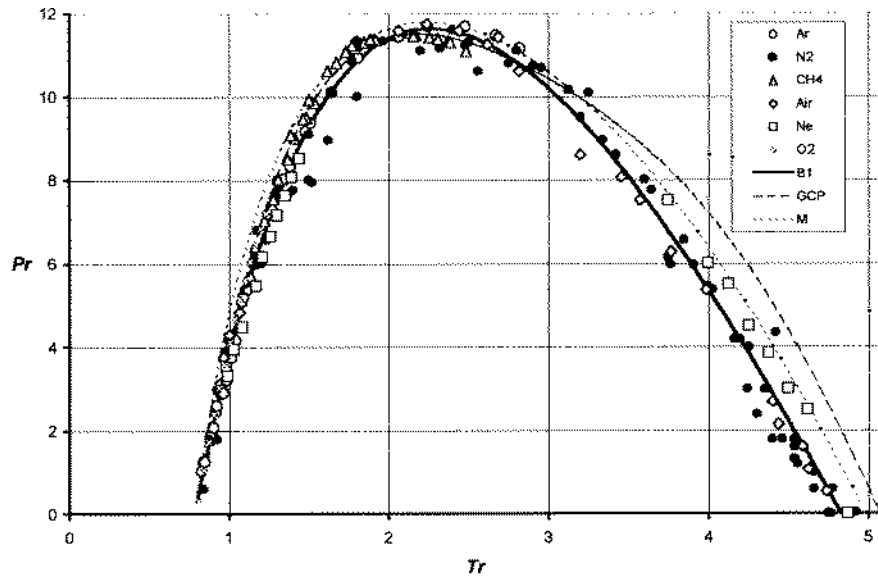
Il est clair que même ainsi, la procédure de dérivation induisant des erreurs inévitables, des données volumétriques fiables et de précision suffisante doivent être utilisées. Au vu de l'importance pratique des courbes d'inversion et du manque de données fiables pour certains fluides d'intérêt technique, l'attention s'est portée sur la recherche, en partant des quelques mesures effectuées, de corrélations générales fondées sur le principe des états correspondants et permettant d'estimer avec confiance les limites d'inversion pour les substances pour lesquelles ces informations font défaut.

## 2 CORRELATION DES DONNEES D'INVERSION DES GAZ A FAIBLE ACENTRICITE

Il y a déjà une trentaine d'années Gunn, Chueh et Prausnitz [1] ont pu corréliser 89 données partielles d'inversion de  $N_2$ , Ar,  $CH_4$ , CO,  $C_2H_4$  et Xe, tous des fluides à faible facteur acentrique  $\omega$  [2], par le polynôme :

$$P_r = -36.275 + 71.598 T_r - 41.567 T_r^2 + 11.826 T_r^3 - 1.672 T_r^4 + 0.091167 T_r^5 \quad (6)$$

dans lequel  $P_r$  et  $T_r$  désignent la pression et la température réduites ( $P_r := P/P_c$ ;  $T_r := T/T_c$ ). La courbe représentative de cette relation d'allure parabolique (fig. 1, courbe GCP) se caractérise par un maximum situé à ( $T_r = 2.17$ ,  $P_{r,max} = 11.51$ ) et une température réduite maximale d'inversion  $T_{r,lim} = 5.075$ . La branche des hautes températures de cette courbe ne


 Figure 1 – Courbe d'inversion générale des fluides à faible  $\omega$ .

repose cependant que sur les seules données du monoxyde de carbone et des résultats de calcul théorique pour l'argon.

De son côté Miller [3] a proposé pour les données fragmentaires d'inversion des gaz :  $N_2$ , Ar,  $CH_4$ , CO,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  et  $C_3H_8$  – ayant tous une compressibilité critique  $Z_c$  de l'ordre de 0.29 – la relation plus simple (v. fig. 1, courbe M)

$$P_r = 24.21 - \frac{18.54}{T_r} - 0.825 T_r^2. \quad (7)$$

Mais dans ce cas également les données de la branche des hautes températures sont peu nombreuses – parfois même incertaines, comme celles du  $CO_2$  – et exhibent une dispersion assez large.

Une mise à jour récente de la bibliographie relative à l'effet de  $J-T$  dans les fluides à faible  $\omega$  a permis la collecte de 204 données d'inversion [5] représentées sur la figure 1. Afin d'obtenir une courbe d'inversion représentative pour les corps à  $\omega \simeq 0$ , nous avons limité notre recherche aux fluides d'acentricité comprise dans l'étroite gamme  $-0.03 < \omega < 0.04$  (cf. tableau I), correspondant à une valeur moyenne de  $\omega$  :  $\langle \omega \rangle = 0.01$ . Les gaz tels que CO,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  et  $C_3H_8$  n'ont pas été retenus dans cette étude.

Tableau I – Fluides et sources de données.

Fluide	$\omega$ [22]	Nbre de points	Références
$N_2$	0.039	78	[4], [7], [8], [9], [20]
$O_2$	0.025	14	[28]
Air	0.036 <sup>a</sup>	21	[8], [25], [26]
$CH_4$	0.011	30	[16]
Ne	-0.029	18	[18], [27]
Ar	0.001	43	[8], [12], [13], [14]

<sup>a</sup>Valeur calculée à l'aide des règles de Kay [30].



Comme on le constate sur cette figure, les points expérimentaux forment une courbe bien définie que décrivent d'ailleurs correctement les équations (6) et (7) jusqu'à des valeurs de  $T_r \simeq 3$ . Pour des températures réduites supérieures, l'écart entre les données et les deux courbes calculées est plus prononcé.

Pour la corrélation de ces données, la thermodynamique ne propose aucune fonction particulière ; elle assure juste l'*existence* d'une relation *fonctionnelle* de type (3) entre la pression et la température réduites à l'inversion. Le choix d'un modèle mathématique pour décrire ces mesures reste assez arbitraire. Trop souvent en pratique, ce choix n'est guidé que par la recherche d'expressions mathématiques permettant de reproduire les données empiriques avec une précision "suffisante". Mais la solution du problème ainsi posé est ouverte sauf pour le cas – sans intérêt – d'une fonction contenant autant de termes ajustables qu'il y a de points expérimentaux, auquel cas les données sont reproduites exactement. En outre, il va sans dire que ce type de modèle, à caractère purement descriptif, ne permet pas de dégager l'aspect physique du phénomène étudié, bien au contraire.

## 2.1 Procédure de lissage

Pour remédier à cette situation peu satisfaisante une méthode d'optimisation statistique des *structures* des modèles thermodynamiques a été développée par Wagner [21]. Il s'agit d'une procédure de recherche du "meilleur" modèle par ajustement – dans le sens des moindres carrés – des données empiriques à une fonction mathématique dont *la structure* est également optimisée en réduisant le nombre de termes y figurant au strict minimum des plus influents d'entre eux. Elle est, après des modifications et des améliorations, à la base des algorithmes modernes utilisés dans le développement d'équations d'état très précises des fluides telles que celles de Massieu discutées plus bas.

Brièvement la démarche est la suivante. Partant d'une liste exhaustive de termes (*bank of terms*) reconnus influents et susceptibles de figurer dans l'expression finale du modèle, la recherche d'un sous-ensemble optimal de termes est menée en respectant deux critères :

- *Signification statistique des termes et du modèle.*

A chaque étape de l'optimisation le terme le plus influent de la liste - celui provoquant la plus forte décroissance de l'écart-type résiduel - est incorporé au modèle. Un test de Student (v. pour les tests statistiques par exemple [23], [24], [34]) – à un niveau de signification choisi à l'avance (dans notre cas 99%) – permet d'éliminer les termes non significatifs de ce modèle provisoire, qui sont alors remis dans la banque.

Ce modèle est ensuite soumis à un test de Fisher en le comparant au modèle réduit obtenu en le tronquant de son terme le moins influent. Dans le cas du rejet de l'hypothèse nulle pour un niveau de signification donné (99%), le premier modèle est retenu et l'étape suivante de l'optimisation entamée.

- *Minimisation des interactions colinéaires.*

Dans le cas contraire, indice d'une forte intercorrélacion entre les différents termes du modèle, une procédure d'échange des variables est engagée, consistant à remplacer tour à tour chacun des termes du modèle avec chaque terme du reste de la banque. Cette étape sera répétée tant qu'une décroissance de la variance résiduelle est encore possible.

Appliquée à l'équation de la tension de vapeur des fluides purs [21], cette méthode a permis le développement de modèles très performants pour cette grandeur thermodynamique importante [22].

Tableau II – Comparaison des différents modèles d'inversion.

Modèle	Equation	$s_r^2$	$T_r$	$P_{r,max}$	$T_{r,lim}$
B1	8	0.187	2.26	11.64	4.83
B2	9	0.186	2.28	11.59	4.83
B3	10	0.186	2.27	11.55	4.85
B4	11	0.185	2.27	11.55	4.85
B5	12	0.191	2.25	11.62	4.86
B6	16	0.236	2.23	11.66	4.95
GCP	6		2.17	11.51	5.08
M	7		2.24	11.79	5.00

## 2.2 Résultats

Pour corrélérer les 204 données d'inversion retenues, nous avons implanté cette méthode sous *Mathematica*<sup>®</sup> (version 4) en y opérant un certain nombre de modifications pour tirer profit des nombreuses procédures statistiques qu'offre ce logiciel. Avec une banque initialement constituée des 15 termes suivants :  $\{1, x, x^2, x^3, x^4, x^5, x^{-1}, x^{-2}, x^{-3}, x^{-4}, x^{-5}, e^{-x}, \ln x, x \ln x\}$ , le programme nous livre la corrélation simple (modèle B1)

$$P_r = 22.045 - 49.505 e^{-T_r} - 2.845 T_r \ln T_r. \quad (8)$$

représentée par la ligne continue sur la figure 1. Comme on peut le constater, cette procédure aboutit à une excellente description des données empiriques d'inversion.

Pour mettre en valeur tout l'intérêt des tests statistiques effectués lors de la recherche de la corrélation optimale, en particulier le test de Fisher, nous avons porté sur la figure 2 – en plus des données et du tracé du modèle B1 – les courbes représentatives des meilleurs modèles à 4, 5 et 6 termes (modèles B2– B4) d'équations respectives :

$$P_r = 3.863 + 7.451 10^{-4} T_r^5 + 20.949 \ln T_r - 5.101 T_r \ln T_r, \quad (9)$$

$$P_r = 16.641 + \frac{9.165}{T_r^3} - \frac{21.892}{T_r^2} - 0.0898 T_r^4 + 0.0126 T_r^5 \quad (10)$$

et

$$P_r = -28.699 + 55.589 T_r - 30.460 T_r^2 + 8.6623 T_r^3 - 1.3301 T_r^4 + 0.083229 T_r^5. \quad (11)$$

Comme on le remarque, les tracés des quatre modèles B1–B4 sont confondus. Le tableau II nous en fournit l'explication : les variances résiduelles,  $s_r^2$ , pour ces quatre modèles ne sont pas significativement différentes.

On trouve également consignées sur ce même tableau les caractéristiques des courbes d'inversion correspondant aux différents modèles discutés ainsi que celles des corrélations (6) et (7). B5 est un modèle *non linéaire* simple à trois paramètres d'expression :

$$P_r = -53.672 + 71.847 \sqrt{T_r} e^{-0.2227 T_r}, \quad (12)$$

que nous avons trouvé et qui décrit avec une qualité équivalente les 204 données d'inversion. Son tracé, non représenté sur la fig. 2, se confond avec ceux des quatre modèles B1–B4.

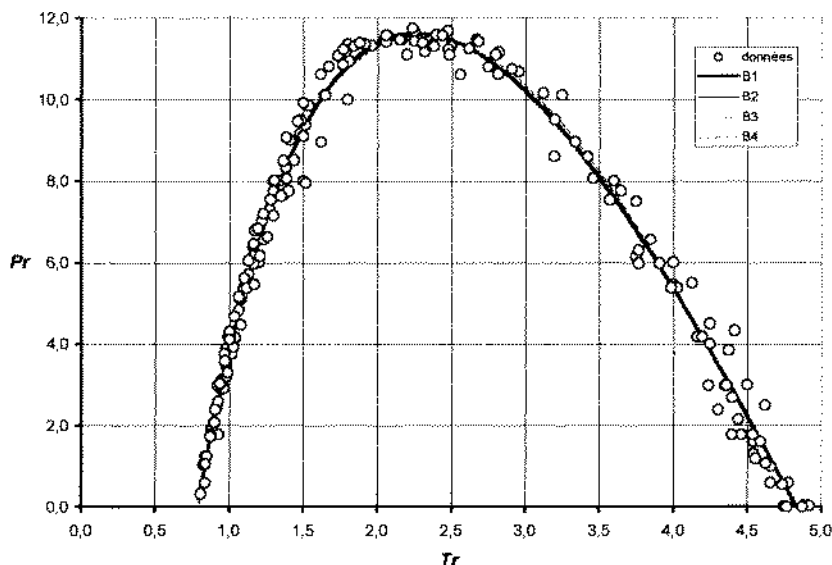


Figure 2 – Comparaison des courbes d'inversion calculées (modèles B1–B4) aux données.

### 3 TEMPERATURE MAXIMALE D'INVERSION, $T_{r,\text{lim}}$

Comme noté auparavant, les branches ascendantes des courbes d'inversion prédites aussi bien par notre modèle B1 que par les modèles GCP et M sont très proches et décrivent correctement les données. Cette situation prévaut également au niveau du sommet de la courbe (cf. tableau II). Dans le domaine des hautes températures par contre, les tracés des trois modèles s'écartent les uns des autres. En particulier les températures maximales d'inversion,  $T_{r,\text{lim}}$ , calculées par les trois modèles sont différentes. Compte tenu des remarques déjà formulées concernant cette branche dans le cas des modèles de GCP et de Miller et du fait que notre courbe généralisée est basée dans ce domaine de températures *en majorité* sur les données du  $N_2$  et de l'air, il est à supposer que les écarts observés entre les trois modèles reflètent le comportement individuel différent des fluides sur les données desquels repose cette branche pour chacun d'entre eux. Cette hypothèse se trouve renforcée en considérant le tableau III où se trouvent consignées les valeurs théoriques des températures réduites maximales d'inversion de fluides à faible  $\omega$ . La valeur moyenne de  $T_{r,\text{lim}}$  qui s'en dégage est  $\langle T_{r,\text{lim}} \rangle = 5.02$ , différente de la valeur de 4.83 que nous livre le modèle B1.

Une investigation détaillée de la branche des hautes températures dans le cas des quatre fluides à faible  $\omega$  pour lesquels des données volumétriques sûres et couvrant, sinon la totalité, du moins une bonne partie du domaine d'inversion sont disponibles, notamment  $N_2$ ,  $CH_4$ , Ne et Ar, permettra de mettre au clair cette situation.

#### 3.1 Azote

C'est l'une des rares substances pour lesquelles la courbe d'inversion expérimentale complète a été publiée [4]. En plus des points de cette courbe on trouve sur la figure 3 également représentées les données d'inversion de [20] telles que lues sur la fig. 1 de la référence [6], les valeurs de [7] ainsi que les données d'inversion obtenues par interpolation des valeurs de  $\mu_{JT}$  des références [8] et [9]. Le tracé continu de la fig. 3 est celui de la courbe calculée à l'aide de l'équation d'état la plus récente et la plus précise de l'azote [11], couvrant un domaine de pression s'étendant de 0 à 1000 MPa (correspondant à une pression réduite maximale  $P_r \simeq 300$ ), et

Tableau III – Températures limites d'inversion théoriques.

Fluide	$\omega$ [22]	$T_{r,lim}$	$\langle T_{r,lim} \rangle$
Ne	-0.029	5.09 <sup>a</sup> , 4.96 <sup>b</sup>	5.03
Ar	0.001	5.14 <sup>a</sup> , 5.05 <sup>c</sup> , 5.07 <sup>b</sup>	5.09
Kr	0.005	5.11 <sup>d</sup>	5.11
Xe	0.008	4.94 <sup>a</sup> , 5.03 <sup>c</sup>	4.99
N <sub>2</sub>	0.039	4.87 <sup>a</sup> , 4.83 <sup>b</sup>	4.85
Air	0.036	5.06 <sup>e</sup>	5.06
CH <sub>4</sub>	0.011	5.04 <sup>a</sup> , 5.14 <sup>b</sup>	5.09
O <sub>2</sub>	0.025	4.94 <sup>b</sup>	4.94

<sup>a</sup>Réf. [31]

<sup>b</sup>Valeur calculée à l'aide de l'équation de d'état de Massieu.

<sup>c</sup>Réf. [1]

<sup>d</sup>Réf. [32]

<sup>e</sup>Valeur calculée à l'aide du potentiel d'interaction moléculaire de Kihara avec les paramètres de la réf. [33]

de température allant du point triple à 2000 K (soit  $T_r \simeq 16$ ). Il s'agit de l'équation du potentiel de Massieu [10],  $\Phi$ , de ce fluide :

$$\Phi(\tau, \delta) = \frac{F}{RT} \quad (13)$$

où  $F$  est l'énergie libre de Helmholtz, exprimée en fonction des variables associées  $\tau \equiv 1/T_r$  et  $\delta \equiv \rho/\rho_c$ ,  $\rho$  étant la masse volumique. La fonction  $\Phi$  est écrite sous forme de la somme de deux contributions

$$\Phi = \Phi^0(\tau, \delta) + \Phi^r(\tau, \delta)$$

dont la première,  $\Phi^0$ , est relative à l'état de gaz parfait et la deuxième,  $\Phi^r$ , la fonction *résiduelle*, décrit la déviation par rapport à ce comportement limite.

La condition d'inversion (5) qui s'écrit maintenant

$$\left( \frac{\partial \Phi^r}{\partial \delta} \right)_\tau + \delta \left( \frac{\partial^2 \Phi^r}{\partial \delta^2} \right)_\tau + \tau \left( \frac{\partial^2 \Phi^r}{\partial \delta \partial \tau} \right) = 0 \quad (14)$$

est trouvée en prenant en considération l'expression de la pression

$$P = RT\rho \left( 1 + \left( \frac{\partial \Phi^r}{\partial \delta} \right)_\tau \right). \quad (15)$$

La courbe d'inversion est obtenue en résolvant le système des deux équations (14-15) pour différentes valeurs de  $\tau$ .

On notera la cohérence remarquable de toutes les données d'inversion de l'azote portées sur la fig. 3. La température maximale d'inversion de 4.83 trouvée à l'aide de l'équation d'état est en très bon accord avec sa valeur théorique de 4.87 (cf. tableau III), déduite du second coefficient du viriel en adoptant le potentiel d'interaction moléculaire de Lennard-Jones [31].

La figure 3 montre par ailleurs que notre courbe générale est très proche de la courbe calculée de l'azote. De même, la valeur de 4.83 pour  $T_{r,lim}$  qui découle du modèle B1 est identique à celle calculée pour le N<sub>2</sub> ce qui confirme nos hypothèses relatives à la branche des hautes températures de notre courbe générale.

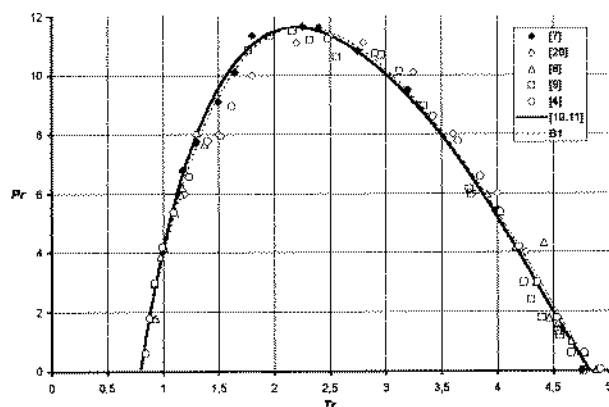


Figure 3 – Courbe d'inversion de l'azote.

### 3.2 Argon

A côté des rares données directes d'inversion de l'argon [12] on trouve représentées sur la figure 4 les valeurs obtenues par interpolation à partir de tableaux de  $\mu_{JT}$  des références [8], [13] et [14]. Comme pour l'azote, la courbe continue est déduite du potentiel de Massieu de ce fluide ([10], [15]), valable jusqu'à des températures et pressions réduites de 4.65 et 206 respectivement. La figure 4 met bien en relief la bonne cohérence de l'ensemble des données d'inversion de ce fluide. Bien que l'équation d'état ne couvre pas la totalité du domaine de température d'inversion, sa température maximale de validité est suffisamment proche de la température limite d'inversion pour qu'une extrapolation reste permise : la valeur de  $T_{r,lim}$  trouvée est de 5.07, en bon accord avec la valeur théorique de 5.14. La courbe du modèle B1 est en écart par rapport aux valeurs d'inversion calculées par l'équation d'état pour  $T_r > 2.5$ .

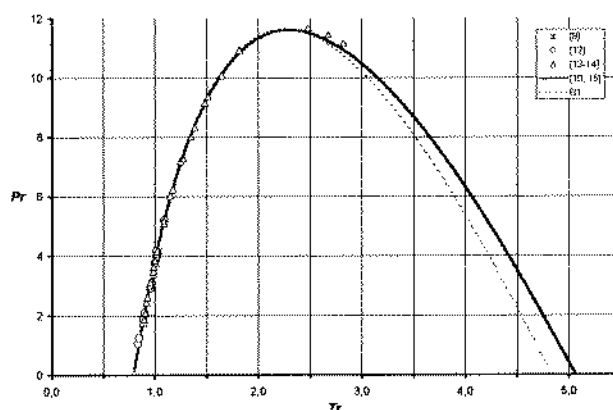


Figure 4 – Courbe d'inversion de l'argon.

### 3.3 Méthane

Les données d'inversion de [16] ainsi que celles obtenues par interpolation des valeurs  $\mu_{JT}$  de la référence [8] sont représentées sur la fig. 5. La courbe continue est calculée à l'aide de la fonction du potentiel de Massieu de ce fluide établie par Setzmann et Wagner [17]. On notera toutefois que le domaine de températures sur lequel cette équation est valable ne dépasse pas



$T_r \simeq 3.4$ . Une extrapolation de la courbe d'inversion calculée jusqu'à  $P_r = 0$  est incertaine mais la valeur trouvée de 5.14 reste suffisamment proche de la valeur théorique de 5.04 [31]. On notera encore une fois le désaccord dans le domaine des hautes températures réduites entre le tracé de notre modèle B1 et la courbe calculée.

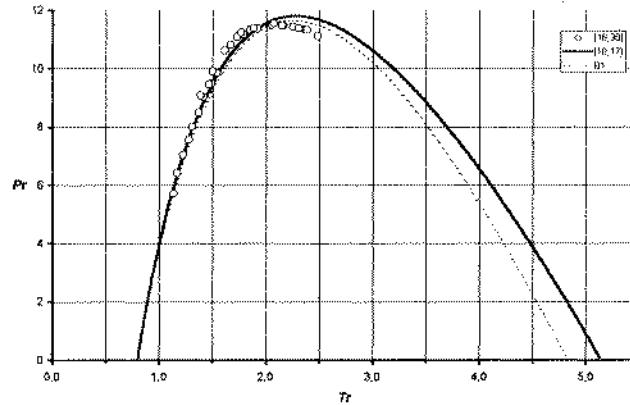


Figure 5 – Courbe d'inversion du méthane.

### 3.4 Néon

Quoiqu'à strictement parler le néon ne soit pas un fluide classique, les effets quantiques qui s'y manifestent sont très peu prononcés [1] et n'affectent que faiblement le sommet de la courbe d'inversion [3]. Les données d'inversion portées sur la fig. 6 sont en parfait accord avec la courbe continue calculée à l'aide de la fonction de Massieu de ce fluide [19]. La température maximale d'inversion trouvée de 4.96 est très proche de la valeur théorique de 5.09 [31]. La branche des hautes de températures du tracé de notre modèle et celle de la courbe calculée par l'équation d'état sont ici aussi en léger désaccord.

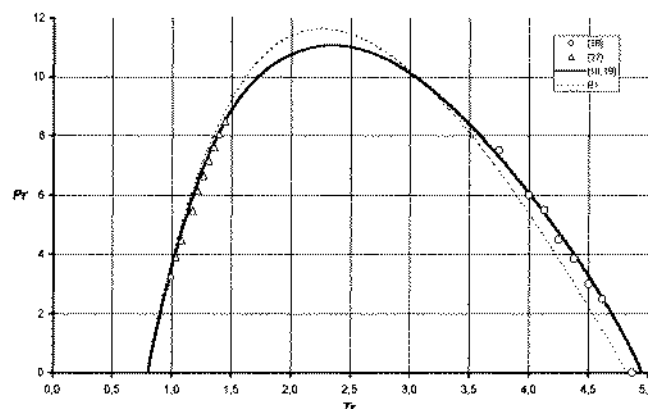


Figure 6 – Courbe d'inversion du néon.

## 4 COURBE D'INVERSION POUR $\omega \simeq 0$

Il s'avère ainsi que notre modèle B1 ne décrit pas le comportement moyen en inversion de l'ensemble des fluides à faible facteur acentrique pour des températures réduites  $T_r \geq 2.5$ ,



mais plutôt d'une partie d'entre eux ( $N_2$ ,  $O_2$ , Air) à cause du manque d'autres données sur cette branche de la courbe. Pour le rendre plus représentatif nous avons ajouté aux 204 données bibliographiques des valeurs d'inversion de l'argon, du méthane et du néon pour les températures réduites supérieures à 2.5, calculées à l'aide des équations d'état correspondantes, à l'intérieur de leurs surfaces de validité. Les températures limites d'inversion théoriques du tableau III ont été également prises en considération.

La recherche d'une corrélation par la méthode de l'optimisation de Wagner des 316 données ainsi rassemblées aboutit au modèle simple suivant (B6)

$$P_r = 32.771 - 60.859 e^{-T_r} - 6.535 T_r. \quad (16)$$

La figure 7 montre que ce modèle décrit de façon adéquate les données. La température maximale d'inversion est maintenant  $T_{r,lim} = 4.95$ , proche de sa valeur rencontrée dans les fluides à faible facteur acentrique (cf. tableau III). Le reste des caractéristiques de la courbe générale d'inversion obtenue est donné sur le tableau II. La figure 7 met en relief l'écart dans le domaine des hautes températures réduites entre les données utilisées dans notre travail et le tracé du modèle GCP. Cet écart est moins prononcé pour le modèle de Miller (courbe M).

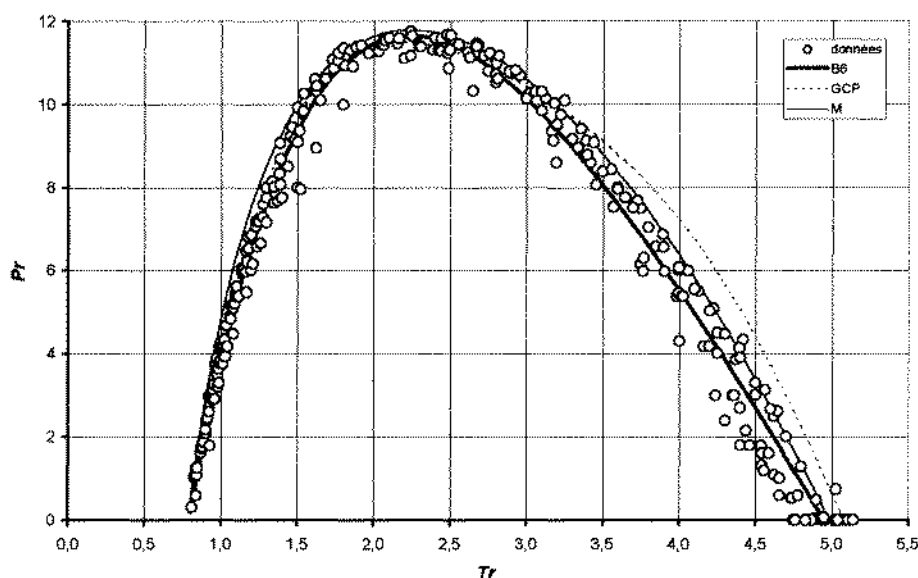


Figure 7 – Courbe générale d'inversion : données et modèles B6, GCP et M.

## 5 CONCLUSION

L'équation (16) et la figure 7 montrent que les données d'inversion des fluides à faible facteur acentrique – azote, argon, méthane, air, oxygène et néon – peuvent être corrélées par une équation simple en terme de température et de pression réduites et que le principe des états correspondants est donc vérifié pour le processus d'inversion de ces gaz. Les données actuellement à notre disposition ne permettent pas de généraliser cette conclusion pour d'autres familles de gaz avec des valeurs différentes de  $\omega$ .

La méthode d'optimisation statistique développée par Wagner pour l'établissement de modèles thermodynamiques et à l'aide de laquelle le lissage des données d'inversion dans ce travail a été effectué s'est avérée particulièrement puissante et bien adaptée.

### Références bibliographiques

- [1] R. D. Gunn, P L. Chueh, J. M. Prausnitz, *Cryogenics*, **1966**, 6, 324-329.
- [2] K.S. Pitzer, D.Z. Lipmann, Jr. R.F. Curl, C.M. Huggins, D.E. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3433.
- [3] D.G. Miller, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1970**, 9(4), 586-589.
- [4] J. R. Roebuck, H. Osterberg, *Phys. Rev.*, **1935**, 48, 450.
- [5] K. Fnena, Mémoire de DEA, ENI Monastir - FS Bizerte, **1997**.
- [6] V.V. Altunin, H. Brandl, S. Westmeier, *Z. phys. Chemie*, Leipzig, **1980**, 261(6), 1096-1109.
- [7] R.T. Jacobsen, R.B. Stewart, R.D. McCarty, H.J.M. Hauby, *Thermophysical Properties of Nitrogen*, NBS Technical Note 648, **1973**.
- [8] R.H. Perry et C.H. Chilton, *Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill, 5th edition, **1973**, p.82-88.
- [9] W.E. Deming, L.W. Deming, *Phys. Rev.*, **1935**, 46, 448.
- [10] R. Tillner-Roth, *Fundamental Equations of State*, Shaker Verlag, Aachen (Allemagne), **1998**.
- [11] R.T. Jacobsen, R.B. Stewart, M. Jahangiri, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1986**, 15.
- [12] J. R. Roebuck, H. Osterberg, *Phy. Review*, **1934**, 46.
- [13] A. Michels, J. M. Levelt, W. de Graaf, *Physica*, **1958**, 25, 659-671.
- [14] A. Michels, J. M. Levelt, G. J. Wolkes, *Physica*, **1958**, 24, 769-794.
- [15] C. Tegeler, R. Span, W. Wagner, *Eine neue Fundamentalgleichung für das fluide Zustandsgebiet von Argon für Temperaturen von der Schmelzlinie bis 700 K und Drücke bis 1000 MPa*, Forsch.-Ber. VDI Reihe 3, Nr. 480, VDI-Verlag, Düsseldorf (Allemagne), **1997**.
- [16] F. Din, *Thermodynamic Functions of Gases*, Butterworths, London, **1961**.
- [17] U. Setzmann, W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1991**, 20, 1061.
- [18] R. Runge, *Die Zustandsgrößen des Neons zwischen der Tripeltemperatur (24.54 K) und 100 K bei Drücken bis 240 atm*, VDI-Forsch.-Heft 529, VDI-Verlag, Düsseldorf (Allemagne), **1968**.
- [19] R. S. Katti, R. T. Jacobsen, R. B. Stewart, M. Jahangiri, *Adv. Cryo. Eng.*, **1986**, 31.
- [20] A. Schaber, Thèse, TH Karlsruhe (Allemagne), **1965**.
- [21] W. Wagner, *Eine mathematisch statistische Methode zum Aufstellen thermodynamischer Gleichungen - gezeigt am Beispiel der Dampfdruckkurve reiner fluider Stoffe*, VDI-Forsch.-Ber. Nr. 480, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf (Allemagne), **1974**.
- [22] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, 4th edition, **1987**.
- [23] T. Horvath, *Basic Statistics for Behavioral Sciences*, Little, Brown and Company, Boston, **1985**.
- [24] D.C. Montgomery, G.C. Runger, *Applied Statistics and Probability for Engineers*, John Wiley & Sons, **1994**.
- [25] M.P. Vukalovich, V.N. Zubarev, A.A. Alexandrov, A.D. Kozlov, *Heat Transfer, Soviet Research*, **1974**, 6(5).



- [26] A. Michels, T. Wassermann, W. van Seventer, *Appl. Sci. Res.*, **1953**, A4, 52.
- [27] B.-Z. Maytal, A. Shavit, *Cryogenics*, **1997**, 37(1).
- [28] L. A. Weber, *J. Res. NBS-A, Physics & Chemistry*, **1970**, 74A(1), 93-129
- [29] F. Din, *Thermodynamic Functions of Gases*, Butterworths, London, **1956**.
- [30] J. Vidal, *Thermodynamique - Applications au Génie Chimique et à l'Industrie Pétrolière*, Technip, Paris, **1997**.
- [31] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, **1964**.
- [32] J.M.H. Levelt Seners, M. Klein, J.S. Gallagher, *NBS Report No. AESDC-TR-71-39*, Mars **1971**.
- [33] H. Romberg, *Neue Messungen der thermischen Zustandgrößen der Luft bei tiefen Temperaturen und Berechnung der kalorischen Zustandgrößen mit Hilfe des Kihara-Potentials*, VDI-Forsch.-Heft 543, VDI-Verlag, Düsseldorf (Allemagne), **1971**.
- [34] C. P. Cox, *A Handbook of Introductory Statistical Methods*, John Wiley & Sons, **1987**.